

	Type	L #	Hits	Search Text	DBs	Time Stamp
1	BRS	L1	203	varistor same glass same (coating or coated or coat)	USPAT; US-PGP UB; EPO; JPO; DERWEN T; IBM_TD B	2002/09/19 06:48

	Type	L #	Hits	Search Text	DBs	Time Stamp	Comments
1	BRS	L1	0	(Alumimun adj phosphate) SAME glass	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2003/08/27 07:33	
2	BRS	L2	0	(Alumima adj phosphate) SAME glass	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2003/08/27 07:48	
3	BRS	L3	4268	(phosphorous) SAME glass	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2003/08/27 07:49	
4	BRS	L4	352	3 and (coating or coated or coat or collar) and zinc	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2003/08/27 07:51	
5	BRS	L5	0	varistor and 4	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2003/08/27 07:53	
6	BRS	L6	6	nonlinear and 4	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2003/08/27 07:53	

	Type	L #	Hits	Search Text	DBs	Time Stamp	Comments
1	BRS	L1	5	"Pb-B-Si" or PbBSi	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2003/08/27 08:37	
2	BRS	L3	0	"P-Si-B"	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2003/08/27 08:38	
3	BRS	L4	0	P-Sn-Zn-Al-Si	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2003/08/27 08:38	
4	BRS	L5	0	"P-Sn-Zn-Al-Si"	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2003/08/27 08:38	
5	BRS	L2	11	PSiB	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2003/08/27 08:39	

	Type	L #	Hits	Search Text	DBs	Tim Stamp	Comments
1	BRS	L1	5	"Pb-B-Si" or PbBSi	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2003/08/27 08:37	
2	BRS	L3	0	"P-Si-B"	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2003/08/27 08:38	
3	BRS	L4	0	P-Sn-Zn-Al-Si	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2003/08/27 08:53	
4	BRS	L5	0	"P-Sn-Zn-Al-Si"	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2003/08/27 08:38	
5	BRS	L2	11	PSiB	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2003/08/27 08:39	
6	BRS	L6	2930	phosphorous WITH glass	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2003/08/27 08:52	
7	BRS	L7	0	varistor and 6	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2003/08/27 08:42	
8	BRS	L8	6	thermistor and 6	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2003/08/27 08:43	
9	BRS	L9	218	resistor and 6	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2003/08/27 08:47	
10	BRS	L10	502	P adj glass	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2003/08/27 08:48	
11	BRS	L11	0	10 and varistor	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2003/08/27 08:48	
12	BRS	L12	32	10 with (coating or collar or coat or coated)	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2003/08/27 08:51	
13	BRS	L13	218	phosphorous WITH glass	USOCR	2003/08/27 08:52	
14	BRS	L14	5	P-glass	USOCR	2003/08/27 08:52	
15	BRS	L15	32	P adj B adj Si	USOCR	2003/08/27 08:53	
16	BRS	L16	567	P adj Glass	USOCR	2003/08/27 08:53	
17	BRS	L17	0	P-Sn-Zn-Al-Si	USOCR	2003/08/27 08:53	
18	BRS	L18	0	P adj Sn adj Zn adj Al	USOCR	2003/08/27 08:54	
19	BRS	L19	0	P adj Sn adj Zn adj Si	USOCR	2003/08/27 08:54	
20	BRS	L20	812	13 or 14 or 15 or 16	USOCR	2003/08/27 08:54	
21	BRS	L21	0	20 with varistor	USOCR	2003/08/27 08:54	
22	BRS	L22	1	20 and varistor	USOCR	2003/08/27 08:55	
23	BRS	L23	309	20 and (coating or coated or coat or insulator or collar)	USOCR	2003/08/27 08:56	

DERWENT-ACC-NO: 1975-66189W  
DERWENT-WEEK: 197540  
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Zinc oxide ceramic varistors with surface diffuse glass layer - having high non-linearity coefft and stability

PATENT-ASSIGNEE: HITACHI LTD[HITA]

PRIORITY-DATA: 1973JP-0078446 (July 13, 1973)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	
LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 50027986 A	March 22, 1975	N/A
000	N/A	
JP 78024632 B	July 21, 1978	N/A
000	N/A	

INT-CL (IPC): H01C007/10

ABSTRACTED-PUB-NO: JP50027986A

BASIC-ABSTRACT: ZnO-base metal oxide mixt. is mixed with an org. binder soln. to give a slurry which is then made into a sheet; then discs are punched out of the dried sheets and sintered to give ceramic discs of thickness <=2mm, and a glass compsn. is diffused into the surface layer of the ceramic discs to give varistors. The varistors have a large nonlinearity coefft. (alpha), and good service lifetime, and exhibit very little fluctuation in varistor characteristics from one disc to another. In an example, 50g. of metal oxide compsn. obtd. by presintering a mixt. consisting of

ZnO 91.5, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3.0, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3.0, Mn oxide 0.5, Co oxide 1.0, Cr oxide 0.6, and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.4 wt. % was mixed with poly(vinyl chloride)-poly (vinyl acetate) (9:1) copolymer 6.0, benzyl n-butyl phthalate 1.0, and MeCOEt 43g. the slurry was spread over a glass plate and dried at room temp., and then 12mm. dia. discs were punched out of the dried sheet and sintered 1 hr. at 1200 degrees C. The discs are then coated with Bi glass and heat-treated at 900 degrees C for 2 hr., and Ag electrodes were formed on the discs to give ceramic varistors. The nonlinearity coefft. and varistor voltage (at 1 mA) of varistors of thickness 1.0mm. were 55 and 226 V, resp.

**TITLE-TERMS:**

ZINC OXIDE CERAMIC VARISTOR SURFACE DIFFUSION GLASS LAYER HIGH NON LINEAR COEFFICIENT STABILISED

**DERWENT-CLASS:** A85 L03 V01

**CPI-CODES:** A12-E07; A12-W12; L03-B01A;

Multipunch Codes: 012 034 04- 061 062 063 066 067  
23& 231 236 27& 359 623 627  
678 720 722



(19) 日本国特許庁

# 公開特許公報

(2,000円)

35

特許願 (特許法第38条ただし書の)  
規定による特許出願  
昭和48年7月13日

特許庁長官 岐

発明の名称 非直線抵抗体およびその製法  
特許請求の範囲に記載された発明の数(2)

発明者

住所 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号  
氏名 株式会社 日立製作所 日立研究所内  
貢川三郎 (ほか2名)

特許出願人

住所 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号  
名称(510)株式会社 日立製作所 特許庁  
代表者 青山博 (ほか13名)

代理人

住所 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号  
株式会社 日立製作所 内審室  
電話 東京 270-2111 (大代表)  
氏名(6189)代理士 高橋明夫

⑪特開昭 50-27986

⑬公開日 昭50(1975) 3. 22

⑭特願昭 48-78446

⑮出願日 昭48(1973) 7.13

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号

6377.57

6507.57

⑯日本分類

62 A221.1

59 D4

⑰Int.CI<sup>2</sup>

H01C 7/10

## 明細書

発明の名称 非直線抵抗体およびその製法

特許請求の範囲

- 1.酸化亜鉛を主成分とし、これに適当な補助酸化物を添加した混合物を約2mm以下に厚さに成形焼結した焼結体の表面にガラス含浸層を形成して成ることを特徴とする非直線抵抗体。
- 2.酸化亜鉛を主成分とし、これに適当な補助酸化物を添加した混合物と有機バインダー及び溶剤により成形物を形成し、この成形物を適当な厚さでシート状に成形するとともに乾燥したシート状成形物を所定の大きさに打抜き成形し、打抜かれた成形物を厚さ約2mm以下に焼成し、得られた焼結体の表面にガラス含浸処理をほどこすことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の非直線抵抗体の製法。

### 発明の詳細な説明

本発明は、例えば定電圧素子、サーボアブソーバ等として好適な酸化亜鉛系非直線抵抗体及びその製造方法に関する。

従来、酸化亜鉛を主成分としてこれに酸化ビスマス、酸化鉛、酸化ハリウム、酸化銅、酸化アルミニウム、酸化コバルト、酸化マanganese等を

ロム、酸化ほう素等の補助酸化物を添加した混合物を成形焼結して成る非直線抵抗体が提案されて

いる。この非直線抵抗体は、高抵抗の境界層に取囲まれた酸化亜鉛粒子が結着した構造の本体に適当な電極を取り付け、その非直線抵抗特性を利用できるようになっている。前記境界層は電圧を阻止し、電圧、電流非直線特性を得る上で重要な役割を果している。

一般に、非直線抵抗体の電圧-電流特性は近似的に次式で表現される。

$$I = K V^\alpha$$

ここで、Iは電流、Vは電圧、Kは定数、 $\alpha$ は非直線係数をそれぞれ示す。

前述の酸化亜鉛系焼結抵抗体の非直線係数 $\alpha$ は約1.0~8.0で、炭化珪素粒子を結着した構造のSiCバーチスター( $\alpha = 3 \sim 7$ )よりもはるかに大きくなり、ほどシエナーダイオードに匹敵する優れた

パリスタ特性をもつてゐる。したがつて、酸化亜  
沿米焼結遮抗体は、定量因子、サージアブソ-  
バ、アレスター等に応用して工業上有用なものであ  
る。

しかし、従来の酸化亜鉛系非直標抗体には、次のような欠点がある。

(1) 頭流を遮断通電すると容易に特性劣化を起す  
(2) 防爆用途に適したもののが少ない。

また、従来、斯かる酸化亜鉛系非直鏈抵抗体を得るにあたり、前述の混合物（原料粉末）に水又は有機バインダーを加えて適当な大きさに加圧成形し、成形物を電気炉又はガス炉で空気中例えは約1000～1400℃にて焼結するいわゆる粉末成形焼結法が用いられていたが、この方法によると、付られる抵抗体の大きさおよび電気的特性に大きさばらつきを生じ、同様な特性の抵抗体を選別するなどの作業も加つて、所謂の特性の非直鏈抵抗体を容易に製造し難いという欠点がある。

本発明は、上述したような諸欠点を除去するためになされたものであつて、前述異特性に優れる

特開 昭50-27986(2)  
とともに電気的特性が均一且つ安定な特に低電圧  
用の酸化亜鉛系非直線抵抗体及びその簡単な製造  
方法を提供することを目的とするものである。

この目的を達成するため、本発明の酸化虫鉗系非  
薄壁抵抗体は、酸化虫鉗を主成分とする焼結体の  
厚さを2mm以下にするとともに該焼結体の表面に  
ガラス含浸処理をほどこしたものであり、その製  
造にあたつては、酸化虫鉗を主成分とする原料粉  
末に適当な有機バインダー及び溶剤を加えて泥漿  
物を形成し、この泥漿物をシート状に成形し、シ  
ート成形物を適当な大きさに打抜き加工し、打抜  
かれた成形品を約2mm以下に焼成し、焼結体表面  
にガラス含浸処理をほどこすようにしたものであ  
る。このような薄板型非直線抵抗体は任意枚数積  
層連結することにより所望の高圧用抵抗体を得る  
ためにも適する。

本発明の実施例によれば、酸化亜鉛を主成分とし、ビスマス、鉛、鈹、バナジウム、アンチモンクロム、マンガン、コバルト、銅、ほう素けい素の中から選択した少なくとも1成分の酸化物を組み合わせて、その組成を規定する。

四十六種合物即ち原料粉末を成形し、焼成し、安定化処理して、酸化鉄粒子を取除む粒界を安定化した非晶形抗体が得られる。

この種の焼結抵抗体の連続通電による特性劣化機構は、通電熱によつて酸化亜鉛粒子の境界にある酸素が放出されることにあると考えられる。したがつて安定性を向上させるためには、酸化亜鉛粒界層を安定化することが必要である。このため本廟の発明者等つて焼結体の表面にガラスを塗布し熱処理するガラス含浸処理、あるいは該熱処理後に徐冷する等の処理が検討された。しかし、このようを含浸処理だけでは耐通電特性の向上又は安定化が十分でないことが明らかにされた。研究の結果、焼結体を薄く、特に2mm以下に薄く形成することにより上記含浸処理と相俟つて十分な安定化が実現されることが明らかにされた。この好結果は、焼結体が薄いことにより、放熱性が良くなつたこと、及びガラス含浸処理が薄い焼結体に比べて十分に焼結体内部にまで効果を及ぼすにつづくことなどが原因していると推定される。

従来、熱可塑性樹脂の成形性は、  
非直線性成形の調査には、従来の粉末成形焼結法、  
焼結工、熱板成形、薄膜打抜き、焼結、ガラス

ス含炭の工程を経た方法が、特性ばらつきの少ない均一化、特に低電圧用の非直線抵抗器に対して有効であることが明らかにされた。

以下、具体的な実施例について本発明を詳述する。  
 原料粉末は、次に述べる2実施例に共通のものとし、酸化亜鉛 9.15 g、酸化ビスマス 3.0 g、酸化アンチモン 3.0 g、酸化コバルト 1.0 g、酸化クロム 0.6 g、酸化マンガン 0.5 g、酸化ほう素 0.4 g を攪拌摺疊機で約6時間混合した後、脱水乾燥し、800℃で2時間仮焼成し、400メッシュのふるいにかけて原料粉末とした。

### 卖房例1

この実施例は、上記原料粉末を海板化工程を経非直線抵抗器を形成する例である。

まず原料粉末と他の物質を下記の割合で調合する。

原料粉末(400メッシュ以下):50g

塩化ビニール (90%) }  
 非塩化ビニール (10%) }  
 フタル酸ベンジルノルマルブチルエステル  
 ; 1.0  
 メチルエチルケトン; 43.9

これらの混合物をポールミルに入れ6時間混練する。こうして得た粒状物は約4ボイズの粘度を有する。この泥状物をガラス板上に流し所定のギャップを有するドクターブレードシート状に成形して室温で乾燥し、可塑性に富む均質なセラミックシートを形成する。ドクターブレードのギャップをかえることによりセラミックシートの厚さを制御することができる。

次に、このセラミックシートを金型パンチで打抜きし所定の形状(直径12mmの円板上)にした後、シリコニット電気炉を用いて樹脂抜き処理をほどこし酸化性雰囲気中で最高温度1200°Cで1時間熱処理し焼成する。次いで、得られた円板状焼結体の全表面にヒスマスガラスを塗布し、

900°Cで2時間熱処理しガラス含浸処理を施す

特開昭50-27986(3)  
 更に、ガラス含浸処理が施された円板状焼結体の対向面にそれぞれ銀ペーストを塗布し、350°Cで15分間、さらに760°Cで10分間熱処理して銀電極を形成し、非直線抵抗素子を得る。

実施 例 番 号	素子の厚さ (mm)	1mAにおける立上り電 圧(V/V <sub>ca</sub> )	非直線係数 (a)	50μAにおける通電後の初期電 圧(%)に対する変化(%)		通電の逆方向
				通電方向	逆通電方向	
1	0.020	22.5	4.5	+0.20	-3.6	
2	0.050	23.0	4.8	+0.50	-2.9	
3	0.100	22.0	4.9	+0.70	-2.6	
4	0.200	22.3	5.1	+1.00	-2.0	
5	0.500	22.6	5.0	+0.80	-1.9	
6	1.000	22.5	5.5	+0.50	-1.4	
7	2.000	22.0	5.3	+0.04	-2.2	
8	4.000	20.8	5.1	-5.00	-1.02	
9	8.000	20.5	5.0	-7.00	-1.54	
10	16を4枚重ねたもの	21.3	5.1	+0.60	-2.7	
11	0.500	23.0	5.0	+0.10	-3.2	
12	1.000	22.0	5.2	+0.20	-3.4	
13	2.000	22.3	5.0	-0.10	-4.0	

第1表には、どのように方法で、厚さが異なる焼

結体から成る非直線抵抗素子を形成し、この非直線抵抗素子に周囲温度80°Cで単位面積当たり1.0Wの直流を500時間連続通

電した後の50μAにおける初期電圧に対する変化率を示したものである。各特性値は5つの試料素子について平均した値を示す。

実施例No.1～7の非直線抵抗素子は本実施例に従つて製造されたもので、No.8及びNo.9の素子は従来の粉末成形焼結法で製造されたものである。本発明によるNo.1～No.7の素子においては、素子の厚さ変化に対して単位厚さ当たりの立上り電圧及び非直線係数aはそれほど変化しない。しかし、No.1～No.7の素子は全体としてみた(1mAにおけるものから推測される)立上り電圧及び連続通電試験による電圧変化についてはNo.8及びNo.9の従来素子に比較して相当小さいことが明らかで、本発明の効果が十分認められる。また、No.10の素子は、本発明によるNo.6(厚さ1.0mm)の素子を4枚重ねて成るもので、これも従来品に比較して優れた耐通電性をもつてることが明らかである。

り、<sup>10</sup> 16の粒子に比べて1 mAの立上り電圧が特  
に大きいことから全体としての立上り電圧が高く  
高圧射に適していることが注目される。

#### 実施例2

前述の原料粉末に対して2%ボリビニールアル  
コール水溶液を10%加え、成形圧力750 kg/  
cm<sup>2</sup>で板状12 φ × 0.6 ~ 9.5 mmに成形する。これ  
らの成形体をシリコニット密閉炉を用いて、酸化  
性雰囲気中で焼成し、ガラス含浸処理を施す。そ  
の後、必要な電極形成処理を実施して所望の非直  
線抵抗粒子を得る。

この実施例により得られた粒子の特性は、第1  
表の実施例11 ~ 13に示してある。単位隙  
さ当たりの立上り電圧及び非直線抵抗<sup>14</sup>については  
粒子厚さの影響がほとんどみられない。そして、  
沖縄通過による電圧変化は、従来品(16 8及び16  
9)に比べて優れていることがわかる。したがつて、  
このような粉末成形法を用いても、成形時に  
十分な注意を払い、均一に成形して均質な粒子を  
作成すれば実施例1の場合と同様に安定な粒子を

特開昭50-27986(4)  
製造することができる。しかしながらこの方法に  
よる成形可能な厚さはせいぜい0.5 mm程度であり  
それより更に薄い粒子の製造は、成形時に亀裂を  
生じたり、充填がうまくゆかず、製造ばらつきが  
生じ易いなどの問題がある。この点、実施例1の  
セラミックシート方式の製法は、これらの問題点  
を全く克服でき、高性能薄板型非直線抵抗粒子の  
製造に好適である。

以上、実施例について詳述した通り、粒子の厚  
さを特定値以下に制御してガラス含浸処理を併用  
することにより、耐通電性が優れた安定な酸化鉛  
系焼結抵抗体が提供される。すなわち、特性面  
で効果を示す粒子の厚さは好ましくは20 μ ~ 2  
mmが良く、従来の4 mm厚の粒子に比べて油電変化  
を約1/2におさえることができる。この効果の  
原因は粒子を薄くすることにより放熱性が向上さ  
れ、また安定化処理であるガラス含浸が粒子内部  
にまでゆきわたつたことが考えられること前述の  
通りである。さらに本発明による薄板化方式の成  
形焼結法は、従来の粉末形焼結法に比べ、製品は  
15  
16  
17  
18  
19  
20

らづきが少なくて、簡単で大量生産に適する方  
の優れた効果をもつている。

代理人弁理士 高橋明夫

#### 添附書類の目録

(1) 要 旨 1 頁  
(2) 図 1 頁  
(3) 要 件 1 頁  
(4) 特 許 請 本 1 頁

前記以外の発明者、特許出願人または代理人

#### 発明者

住所 茨城県日立市幸町3丁目1番1号  
株式会社 日立製作所 日立研究所内

氏名 萩原 覚

住所 同上

氏名 三吉忠彦

DERWENT-ACC-NO: 1975-66189W

DERWENT-WEEK: 197540

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Zinc oxide ceramic varistors with surface diffuse glass layer - having high non-linearity coefft and stability

PATENT-ASSIGNEE: HITACHI LTD[HITA]

PRIORITY-DATA: 1973JP-0078446 (July 13, 1973)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	
LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 50027986 A	March 22, 1975	N/A
000	N/A	
JP 78024632 B	July 21, 1978	N/A
000	N/A	

INT-CL (IPC): H01C007/10

ABSTRACTED-PUB-NO: JP50027986A

BASIC-ABSTRACT: ZnO-base metal oxide mixt. is mixed with an org. binder soln. to give a slurry which is then made into a sheet; then discs are punched out of the dried sheets and sintered to give ceramic discs of thickness  $\leq$ 2mm, and a glass compsn. is diffused into the surface layer of the ceramic discs to give varistors. The varistors have a large nonlinearity coefft. (alpha), and good service lifetime, and exhibit very little fluctuation in varistor characteristics from one disc to another. In an example, 50g. of metal oxide compsn. obtd. by presintering a mixt. consisting of

ZnO 91.5, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3.0, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3.0, Mn oxide 0.5, Co oxide 1.0, Cr oxide 0.6, and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.4 wt. % was mixed with poly(vinyl chloride)-poly (vinyl acetate) (9:1) copolymer 6.0, benzyl n-butyl phthalate 1.0, and MeCOEt 43g. the slurry was spread over a glass plate and dried at room temp., and then 12mm. dia. discs were punched out of the dried sheet and sintered 1 hr. at 1200 degrees C. The discs are then coated with Bi glass and heat-treated at 900 degrees C for 2 hr., and Ag electrodes were formed on the discs to give ceramic varistors. The nonlinearity coefft. and varistor voltage (at 1 mA) of varistors of thickness 1.0mm. were 55 and 226 V, resp.

**TITLE-TERMS:**

ZINC OXIDE CERAMIC VARISTOR SURFACE DIFFUSION GLASS LAYER HIGH NON LINEAR COEFFICIENT STABILISED

**DERWENT-CLASS:** A85 L03 V01

**CPI-CODES:** A12-E07; A12-W12; L03-B01A;

Multipunch Codes: 012 034 04- 061 062 063 066 067  
23& 231 236 27& 359 623 627  
678 720 722